

DERWENT-ACC-NO: 2001-053845

DERWENT-WEEK: 200117

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermoplastic elastomer compositions useful  
for inner  
and outer tubes of hoses comprise thermoplastic  
copolyester elastomer and acrylic rubber

PATENT-ASSIGNEE: YOKOHAMA RUBBER CO LTD[YOKO]

PRIORITY-DATA: 1999JP-0099324 (April 6, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 2000290483 A	October 17, 2000	N/A
012 C08L 067/02		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP2000290483A	N/A	1999JP-0099324
April 6, 1999		

INT-CL (IPC): B32B025/10, C08G063/66 , C08L033/04 , C08L067/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000290483A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A thermoplastic elastomer composition comprises (i) a thermoplastic resin composition containing at least one thermoplastic copolyester elastomer (30-90 wt%) and (ii) a rubber composition containing an acrylic rubber containing both acryl and epoxy groups (10-70 wt%) with (i) plus (ii) = 100 wt%.

DETAILED DESCRIPTION - A thermoplastic elastomer composition comprises (i) a thermoplastic resin composition containing at least one thermoplastic copolyester elastomer consisting of a high melting point crystalline polymer

hard segment and a low melting point polymer soft segment containing aromatic and/or aliphatic polyester units containing an aliphatic polyether at a mol ratio of polyol residues in the hard segment and polyol residues in the soft segment of 1:1.5-4.0 (30-90 wt%) and (ii) a rubber composition containing an acrylic rubber containing both acryl and epoxy groups (10-70 wt%) with (i) plus (ii) = 100 wt%. An INDEPENDENT CLAIM is also included for hoses consisting of an inner tube, a reinforcing layer and an outer tube and using the thermoplastic elastomer composition in the inner tube and/or outer tube.

USE - The thermoplastic elastomer compositions are useful for inner and outer tubes of hoses.

ADVANTAGE - The hoses using the thermoplastic elastomer composition in the inner and/or outer tubes have excellent oil, cold and heat resistance and improved flexibility without loss of durability and can be manufactured without vulcanization step thus economically.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION USEFUL INNER OUTER TUBE HOSE

COMPRISE THERMOPLASTIC ELASTOMER ACRYLIC RUBBER

DERWENT-CLASS: A14 A23 A25 A88 P73

CPI-CODES: A04-F06E; A05-A04; A05-E01D; A07-A04D; A12-H02;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; H0317 ; S9999 S1661

Polymer Index [1.2]

018 ; ND01 ; ND07 ; N9999 N5970\*R ; Q9999 Q7818\*R ; Q9999 Q8731 Q8719 ; K9687 K9676 ; K9574 K9483 ; B9999 B4035 B3930 B3838 B3747 ; B9999 B4682 B4568 ; N9999 N6439 ; N9999 N6597 N6586 ; K9892 ; K9449

Polymer Index [1.3]

018 ; G3190 R01541 D00 F80 O\* 6A Mg 2A Si 4A ; A999 A237

Polymer Index [1.4]

018 ; R05085 D00 D09 C\* 4A ; A999 A419

Polymer Index [1.5]  
 018 ; R00122 D01 D11 D10 D50 D93 F36 F35 ; A999 A340\*R

Polymer Index [2.1]  
 018 ; D11 D10 D18\*R ; R00702 G1343 G1310 G4024 D01 D19 D18 D31  
 D50  
 D60 D76 D88 F37 F35 E00 E21 ; R00908 G1036 G1025 G0997 D01 D11  
 D10  
 D50 D84 F28 F26 ; R00895 G1592 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D75 D84  
 F34  
 ; P0839\*R F41 D01 D63 ; H0011\*R ; H0135 H0124 ; S9999 S1661 ;  
 P0953  
 P0839 P0964 H0260 F34 F41 D01 D63 ; H0260 ; H0282 ; H0293 ; P0055

Polymer Index [2.2]  
 018 ; ND01 ; ND07 ; N9999 N5970\*R ; Q9999 Q7818\*R ; Q9999 Q8731  
 Q8719 ; K9687 K9676 ; K9574 K9483 ; B9999 B4035 B3930 B3838 B3747  
 ; B9999 B4682 B4568 ; N9999 N6439 ; N9999 N6597 N6586 ; K9892 ;  
 K9449

Polymer Index [2.3]  
 018 ; B9999 B3792 B3747 ; B9999 B3827 B3747 ; B9999 B5607 B5572  
 ; B9999 B4795 B4773 B4740

Polymer Index [2.4]  
 018 ; G3190 R01541 D00 F80 O\* 6A Mg 2A Si 4A ; A999 A237

Polymer Index [2.5]  
 018 ; R05085 D00 D09 C\* 4A ; A999 A419

Polymer Index [2.6]  
 018 ; R00122 D01 D11 D10 D50 D93 F36 F35 ; A999 A340\*R

Polymer Index [3.1]  
 018 ; P0088\*R ; H0124\*R ; S9999 S1661 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073  
 ; M9999 M2073

Polymer Index [3.2]  
 018 ; ND01 ; ND07 ; N9999 N5970\*R ; Q9999 Q7818\*R ; Q9999 Q8731  
 Q8719 ; K9687 K9676 ; K9574 K9483 ; B9999 B4035 B3930 B3838 B3747  
 ; B9999 B4682 B4568 ; N9999 N6439 ; N9999 N6597 N6586 ; K9892 ;  
 K9449

Polymer Index [3.3]  
 018 ; D11 D10 D50 D60 D88 F38 F35 ; A999 A157\*R

Polymer Index [3.4]  
 018 ; G3190 R01541 D00 F80 O\* 6A Mg 2A Si 4A ; A999 A237

Polymer Index [3.5]  
 018 ; R05085 D00 D09 C\* 4A ; A999 A419

Polymer Index [3.6]  
 018 ; R00122 D01 D11 D10 D50 D93 F36 F35 ; A999 A340\*R

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2001-015563

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2001-041420

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-290483

(P2000-290483A)

(43)公開日 平成12年10月17日(2000.10.17)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	4 F 1 0 0
B 3 2 B 25/10		B 3 2 B 25/10	4 J 0 0 2
C 0 8 G 63/66		C 0 8 G 63/66	4 J 0 2 9
C 0 8 L 33/04		C 0 8 L 33/04	

審査請求 有 請求項の数3 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平11-99324  
(22)出願日 平成11年4月6日(1999.4.6)

(71)出願人 000006714  
横浜ゴム株式会社  
東京都港区新橋5丁目36番11号  
(72)発明者 山内 茂  
神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株  
式会社平塚製造所内  
(72)発明者 畑中 進  
神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株  
式会社平塚製造所内  
(74)代理人 100077517  
弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物及びそれを用いたホース

(57)【要約】

【課題】 ホースの内管及び／又は外管に使用した場合にホースの柔軟性(常温及び低温)、耐油性及び耐寒性を改良することができ、かつ加硫工程を必要とすることなく製造できるため生産コストを低減することができる熱可塑性エラストマー組成物及びそれを内管及び／又は外管に使用した前記特性を有するホースを提供する。

【解決手段】 (i)高融点結晶性重合体ハードセグメントと低融点重合体ソフトセグメントから構成した熱可塑性コポリエステルエラストマーを含む熱可塑性樹脂組成物30～90重量%及び(ii)アクリル基及びエポキシ基を含有するアクリルゴムを含むゴム組成物10～70重量%(但し成分(i)及び(ii)の合計量100重量%)を含む熱可塑性エラストマー組成物及びそれを用いたホース。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(i) 少なくとも一種の熱可塑性コポリエステルエラストマーを含む熱可塑性樹脂組成物30～90重量%及び(ii) アクリル基及びエポキシ基を含有するアクリルゴムを含むゴム組成物10～70重量%(但し成分(i)及び(ii)の合計量100重量%)を含み、前記熱可塑性コポリエステルエラストマー(i)が、結晶性芳香族ポリエステルを含有する高融点結晶性重合体ハードセグメントと、脂肪族ポリエーテルを含む芳香族及び/又は脂肪族ポリエステル単位を含有する低融点重合体ソフトセグメントとを主たる構成成分とするとともに、前記ハードセグメントのポリオール残基と前記ソフトセグメントのポリオール残基のモル比が、1:1.5以上4.0未満であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】前記ゴム組成物のゴム成分が架橋されており、前記熱可塑性コポリエステルエラストマーを含む熱可塑性樹脂組成物のマトリックス相に分散相として分散されている請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項3】少なくとも内管と補強層と外管とから構成されるホースの内管及び/又は外管を請求項1又は2に記載の熱可塑性エラストマー組成物で構成してなるホース。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱可塑性エラストマー組成物及びそれを用いたホースに関し、更に詳しくは熱可塑性コポリエステルエラストマーを含む熱可塑性樹脂組成物と特定のアクリルゴムを含むゴム組成物から成り、ホースの内管及び/又は外管として使用した場合に、耐油性、耐寒性及び耐熱性に優れかつ加硫工程を必要としないで製造することができ、耐久性を落とすことなく柔軟性を改良した熱可塑性エラストマー組成物及びそれを用いたホースに関する。

## 【0002】

【従来の技術】ゴムホースは、通常内管、補強層及び外管からなり、内管及び外管は加硫ゴムから構成されるが、このようなゴムホースは加硫工程が必要であるために、製造工程が煩雑になってしまうという問題がある。一方、内管及び外管を熱可塑性樹脂で構成した、加硫工程を必要としない点で製造工程が簡便な、いわゆる樹脂ホースも知られている。しかしながら、この樹脂ホースを構成する熱可塑性樹脂は、一般に加硫ゴムに比較して硬く、柔軟なホースを得るのは困難であると共に、熱可塑性樹脂は軟化点を有し、通常120℃以上での使用もまた困難であった。

【0003】また、熱可塑性樹脂の柔軟性を改良するために、内管をポリブチレンテレフタレートをハードセグメント、ポリテトラメチレングリコール又はポリカプロ

ラク톤をソフトセグメントとするポリエステル系の熱可塑性エラストマーで構成した樹脂ホースも知られているが、このポリエステル系の熱可塑性エラストマーは、必要な耐熱軟化性及び強度特性を得るために低硬度化するには限界があり、加硫ゴムのように十分な柔軟性及び耐熱性を有するホースを得るには至っていない。

【0004】そのため、加硫工程を要しない簡易な工程での製造が可能で、十分な柔軟性を有するホース及び高温での圧力伝達や流体輸送等にも利用可能な耐熱性も兼ね備えたホースの開発が望まれていた。このような要求に対して、熱可塑性樹脂中に加硫ゴムを分散した熱可塑性エラストマーで構成された内管と外管を有するホースが提案されている(特願平6-64102号公報参照)。

【0005】このホースは、ポリエステル系熱可塑性樹脂中にアクリル基含有ゴムの加硫組成物が分散した熱可塑性エラストマーで内管を構成し、また熱可塑性樹脂中に加硫ゴムが分散した熱可塑性エラストマーで外管を構成している。更に、補強層は、レーヨン繊維、ポリエステル繊維あるいは硬鋼線等の有機繊維あるいは無機鋼線を常温硬化型ウレタン系接着剤等を介して内管、外管と接着させて構成している。しかし、かかるホースには低温特性、特に低温における柔軟性及び耐寒性が必ずしも実用上満足できるものではなく、更に耐油性の改善も必要であった。

【0006】そのため、ホースの低温における柔軟性、耐油性及び耐寒性をさらに改良することを目的として、特開平9-272788号公報では、熱可塑性コポリエステルエラストマー及びアクリル基及びエポキシ基を含有するアクリルゴムを含有する熱可塑性エラストマー組成物が提案されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記のような構成により低温における柔軟性、耐油性及び耐寒性が良好なホースを得ることはできるが、かかるホースにおいても柔軟性及び耐久性が十分であるとはいえず、それらの改善が更に必要であった。

【0008】従って、本発明の目的は、ホースの内管及び/又は外管に使用した場合にホースの柔軟性及び耐久性を改良することができる熱可塑性エラストマー組成物及びそれを内管及び/又は外管に使用した前記特性を有するホースを提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、(i) 少なくとも一種の熱可塑性コポリエステルエラストマーを含む熱可塑性樹脂組成物30～90重量%及び(ii) アクリル基及びエポキシ基を含有するアクリルゴムを含むゴム組成物10～70重量%(但し成分(i)及び(ii)の合計量100重量%)を含み、前記熱可塑性コポリエステルエラストマー(i)が、結晶性芳香族ポリ

エステルを含有する高融点結晶性重合体ハードセグメントと、脂肪族ポリエーテルを含む芳香族及び／又は脂肪族ポリエステル単位を含有する低融点重合体ソフトセグメントとを主たる構成成分とするとともに、前記ハードセグメントのポリオール残基と前記ソフトセグメントのポリオール残基のモル比が、1:1.5以上4.0未満であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物及びそれを内管及び／又は外管に用いたホースが提供される。このように、特定の熱可塑性コポリエステルエラストマーを使用することにより、ホースの耐久性を維持しながら柔軟性をより向上させることができる。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】本発明のホースの内管及び外管を構成する熱可塑性エラストマー組成物とは、熱可塑性を与えるに十分な量の熱可塑性コポリエステルエラストマーを含む熱可塑性樹脂組成物と、ゴム状弾性を与えるに十分な量の少なくとも一部は加硫されたアクリルゴムを含むゴム組成物とのブレンドよりなり、熱可塑性コポリエステルエラストマー成分が連続相（マトリックス相）をなし、その中に不連続相（分散相）として少なくとも一部が加硫されたアクリルゴムが存在するものを言う。尚、この不連続相（ゴム相）中に更に熱可塑性樹脂が分散した、いわゆるサラミ構造等であってもよい。

【0011】本発明の熱可塑性エラストマー組成物の第一の成分である熱可塑性コポリエステルエラストマーはポリエステルとポリエーテルとを主たる反復単位とする多元ブロック共重合体であって、結晶性芳香族ポリエステルを含有する高融点結晶性重合体ハードセグメントと、脂肪族ポリエーテルを含む芳香族及び／又は脂肪族ポリエステル単位を含有する低融点重合体ソフトセグメントとを主たる構成成分とするとともに、前記ハードセグメントのポリオール残基と前記ソフトセグメントのポリオール残基のモル比が、1:1.5以上4.0未満である。

【0012】本発明に用いられる熱可塑性コポリエステルエラストマー（i）の結晶性芳香族ポリエステルを含有する高融点結晶性重合体ハードセグメントは、主として芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体と、ジオール又はそのエステル形成性誘導体から形成されるポリエステルである。

【0013】芳香族ジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸、3-スルホイソフタル酸ナトリウム等が挙げられる。主として芳香族ジカルボン酸を用いるが、必要によっては、芳香族ジカルボン酸の一部を1,4-シクロヘキサジカルボン酸、シクロペンタンジカルボン酸、

4,4'-ジシクロヘキシルジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸、アジピン酸、コハク酸、シュウ酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸に置換してもよい。もちろんジカルボン酸のエステル形成性誘導体、例えば低級アルキルエステル、アリールエステル、炭酸エステル、酸ハロゲン化物等も同等に用いることができる。

【0014】ジオールとしては、分子量400以下のジオール、例えば1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、デカメチレングリコールなどの脂肪族ジオール、1,1-シクロヘキサジメタノール、1,4-ジシクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノールなどの脂環族ジオール、キシリレングリコール、ビス（p-ヒドロキシ）ジフェニル、ビス（p-ヒドロキシフェニル）プロパン、2,2-ビス[4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル]プロパン、ビス[4-（2-ヒドロキシ）フェニル]スルホン、1,1-ビス[4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル]シクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシ-p-ターフェニル、4,4'-ジヒドロキシ-p-クオターフェニルなどの芳香族ジオールが好ましく、かかるジオールもエステル形成性誘導体、例えばアセチル体、アルカリ金属塩等の形で使用することができる。

【0015】これらのジカルボン酸及びその誘導体又はジオール成分は、2種以上併用してもよい。そして、最も好ましい高融点結晶性重合体セグメント（a）の例はテレフタル酸及び／又はジメチルテレフタレートと1,4-ブタンジオールから誘導されるポリブチレンテレフタレートである。

【0016】本発明の熱可塑性コポリエステルエラストマー（i）を構成する低融点重合体ソフトセグメントは、脂肪族ポリエーテルを含む芳香族及び／又は脂肪族ポリエステル単位を含有する。

【0017】脂肪族ポリエーテルとしては、ポリ（エチレンオキシド）グリコール、ポリ（プロピレンオキシド）グリコール、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール、ポリ（ヘキサメチレンオキシド）グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、ポリ（プロピレンオキシド）グリコールのエチレンオキシド付加重合体、エチレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体などが挙げられる。このような脂肪族ポリエーテルを含有させることで、熱可塑性コポリエステルエラストマーにゴム弾性を付与させることができ、熱可塑性エラストマー組成物の機械的物性を損なうことなく柔軟性を向上させることができる。

【0018】また、芳香族ポリエステルとしては、前述した高融点結晶性重合体ハードセグメントの結晶性芳香族ポリエステルと同様のもの等が挙げられる。

【0019】また、脂肪族ポリエステルとしては、ポリ(ε-カプロラクトン)、ポリεナントラクトン、ポリカプリラクトン、ポリブチレンアジベート等が挙げられる。

【0020】これらの脂肪族ポリエーテルを含む芳香族及び／又は脂肪族ポリエステル単位を含有するなかで得られるポリエステルブロック共重合体の弾性特性からポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(プロピレンオキシド)グリコールのエチレンオキシド付加物、ポリ(ε-カプロラクトン)、ポリブチレンアジベートなどが好ましい。

【0021】本発明に用いられる熱可塑性コポリエステルエラストマー(i)における低融点重合体ソフトセグメントの共重合量は、ハードセグメントのポリオール残基と前記ソフトセグメントのポリオール残基のモル比として、1:1.5以上4.0未満、好ましくは、1:1.6~1.8である。ソフトセグメント比が1:1.5より小さいと柔軟性の改良効果が出ず、1:4.0以上であると機械的強度等の物性が低下してホース等の耐久性が悪化してしまう。

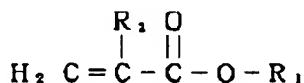
【0022】また、(i)少なくとも一種の熱可塑性コポリエステルエラストマーを含む熱可塑性樹脂組成物には、熱可塑性コポリエステルエラストマー以外の熱可塑性樹脂を適宜配合することができるが、好ましくは熱可塑性コポリエステルエラストマーを50重量%以上含むのがよい。

【0023】本発明の熱可塑性エラストマー組成物のゴム成分として使用されるアクリルゴムは、分子中に主鎖として又は側鎖として、アクリル基及びエポキシ基を有する架橋性のゴムであり、例えばエポキシ基含有アクリレート及び／又はメタクリレートを共重合成分として含む共重合体ゴムをあげることができる。かかるエポキシ基含有(メタ)アクリレート共重合体又は本発明で用いられるエポキシ基含有(メタ)アクリレート共重合体ゴムは、(1)(メタ)アクリル酸アルキルエステル及び／又は(メタ)アクリル酸アルコキシ置換アルキルエステル、(2)エポキシ基含有単量体、及び必要に応じて(3)これら(1)、(2)と共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体を重合してなる多元共重合体ゴムである。

【0024】エポキシ基含有(メタ)アクリレート共重合体ゴムの製造に用いる(メタ)アクリル酸アルキルエステル(1)は下記式：

【0025】

【化1】



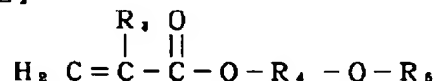
(式中、R<sub>1</sub>は炭素数1~18のアルキル基であり、R<sub>2</sub>

は水素又はメチル基を示す)で表される。かかる(メタ)アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、n-ペンチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-メチルペンチル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-デシル(メタ)アクリレート、n-ドデシル(メタ)アクリレート、n-オクタデシル(メタ)アクリレートなどが挙げられ、中でも、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、n-ペンチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレートが好ましい。さらに好ましくは、R<sub>1</sub>がC<sub>3</sub>~C<sub>18</sub>のアルキルエステル部分を前記アクリルゴムの25重量%以上含有しているアクリルゴムを用いることで、低温特性をさらに向上させることができる。

【0026】また、(メタ)アクリル酸アルコキシ置換アルキルエステル(1)は下記式：

【0027】

【化2】



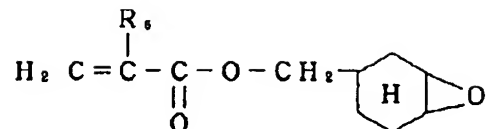
(式中、R<sub>3</sub>は水素又はメチル基、R<sub>4</sub>は炭素数1~18のアルキレン基、R<sub>5</sub>は炭素数1~18のアルキル基を示す)で表される。かかる(メタ)アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-(n-プロポキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(n-ブトキシ)エチル(メタ)アクリレート、3-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、3-エトキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(n-プロポキシ)プロピル(メタ)アクリレート、2-(n-ブトキシ)プロピル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0028】エポキシ基含有(メタ)アクリレート共重合体ゴムの製造に用いるエポキシ基含有単量体としては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、及び下記に示す化合物などが挙げられる(下記各式において、式中のR<sub>6</sub>は水素又はメチル基を表す)。

【0029】

【化3】

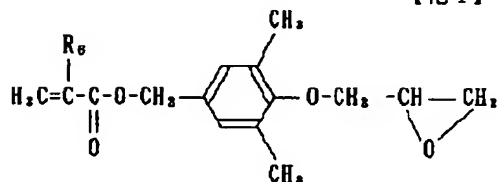
7



3, 4-エポキシヘキサヒドロベンジル(メタ)アクリレート

【0030】

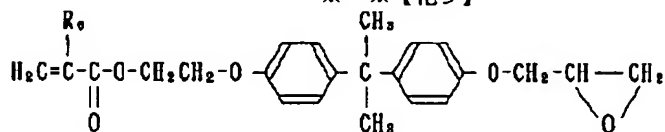
\* \* 【化4】



4-グリシジルオキシ-3, 5-ジメチルベンジル(メタ)アクリレート

【0031】

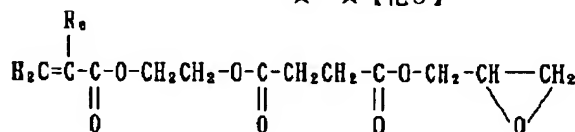
※ ※ 【化5】



2-(4'-グリシジルオキシフェニル)-2-(4'-メタ)アクリロキシエチルオキシフェニルプロパン

【0032】

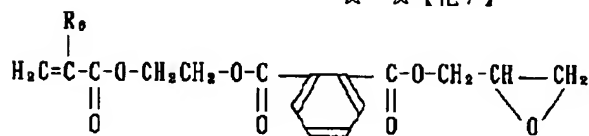
★ ★ 【化6】



2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸グリシジルエステル

【0033】

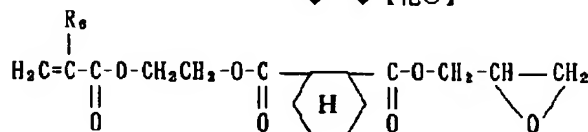
☆ ☆ 【化7】



2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸グリシジルエステル

【0034】

◆ ◆ 【化8】

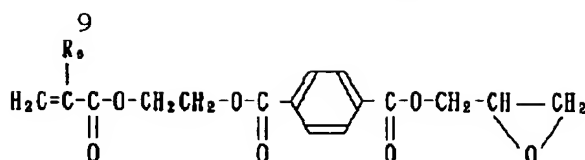


2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル

【0035】

\* \* 【化9】

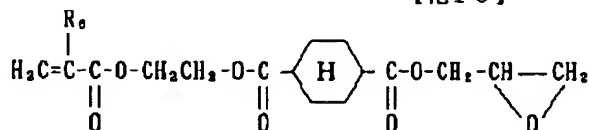




## 2-(メタ)アクリロイルオキシエチルテレフタル酸グリシジルエステル

【0036】

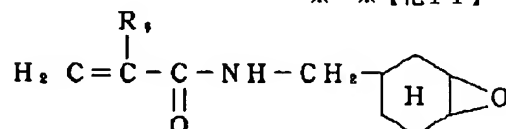
\* \* 【化10】



## 2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロテレフタル酸グリシジルエステル

【0037】

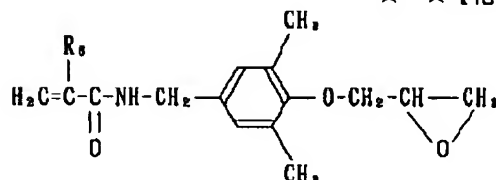
※ ※ 【化11】



## 3,4-エポキシヘキサヒドロベンジル(メタ)アクリルアミド

【0038】

★ ★ 【化12】



## 4-グリシジルオキシ-3,5-ジメチルベンジル(メタ)アクリルアミド

【0039】必要に応じて、(メタ)アクリル酸アルキルエステル又は(メタ)アクリル酸アルコキシ置換アルキルエステル(1)及びエポキシ基含有単量体と共重合せしめる単量体としては、2-シアノエチル(メタ)アクリレート、3-シアノプロピル(メタ)アクリレート、4-シアノブチル(メタ)アクリレートなどのシアノ置換アルキル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートのようなアミノ置換アルキル(メタ)アクリレート、1,1,1-トリフルオロエチル(メタ)アクリレートのような含フッ素系(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのような水酸基置換アルキル(メタ)アクリレート、メチルビニルケトンのようなアルキルビニルケトン、ビニルエチルエーテル、アリルメチルエーテルなどのビニル又はアリルエーテル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族化合物、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのビニルニトリル、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのビニルアミド及びエチレン、プロピレン、酢酸ビニルなどが挙げられ

40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000

本発明で使用されるアクリルゴムは、好ましくはアクリル酸とアルキル成分がC<sub>3</sub>~C<sub>18</sub>のアルキルエステルよりなるアクリルゴムであり、例えばブチルアクリレート、プロピルアクリレート、ドデシルアクリレート、ヘキサデシルアクリレートを25重量%以上、更に好ましくは30~60重量%含む。

【0040】アクリル基及びエポキシ基を含有するゴム(アクリルゴム)の具体的な成分構成として、耐熱性の点からは、アルキル(メタ)アクリレート又はアルコキシ・アルキル(メタ)アクリレート(1)として、エチルアクリレート単独で構成し、エポキシ基含有単量体として、グリシジルメタクリレートで構成した共重合ゴムが、耐寒性の点からは、アルキル(メタ)アクリレート又はアルコキシ・アルキル(メタ)アクリレート(1)として、エチルアクリレート、ブチルアクリレート及びメトキシエチルアクリレートで構成し、エポキシ基含有単量体として、グリシジルメタクリレートで構成した共重合ゴムが、好適に例示される。さらに、耐熱性と耐寒性のバランスにおいて、アルキル(メタ)アクリレート又はアルコキシ・アルキル(メタ)アクリレート(1)

の種類・量を選定するのがよい。また、エポキシ基含有単量体成分は、共重合ゴムの架橋において、エポキシ基が架橋反応に使われるもので、通常1~20重量%、好ましくは、1.5~15重量%、更に好ましくは、2~10重量%含有するものが、後述する混練中に動的に行われる加硫反応性において、好適に用いられる。

【0041】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、熱可塑性コポリエステルエラストマーを含む熱可塑性エラストマー組成物(i)とアクリルゴムを含むゴム組成物(ii)を、成分(i):成分(ii)=30~90重量%:70~10重量%(合計100重量%)、好ましくは成分(i):成分(ii)=30~80重量%:70~20重量%で配合する。成分(i)の配合量が多過ぎると柔軟性がそこなわれるので好ましくなく、逆に少な過ぎると機械的強度が低下するとともに、ゴム相がマトリックス相となり押し出し加工時などの流動性が損なわれるので好ましくない。

【0042】本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、分子内にカルボキシル基及びカルボン酸無水物基の少なくとも一方をカルボキシル基として2個以上有する架橋剤化合物又は有機過酸化物を挙げることができる。かかる架橋剤化合物の典型例としては、例えば、以下の化合物をあげることができる。

【0043】本発明の架橋剤は、分子中に2個以上のカルボキシル基及び/又は1個以上のカルボン酸無水物基を有する化合物である限り格別制限されない。好ましくは、脂肪族、脂環式及び芳香族のポリカルボン酸、その(部分)カルボン酸無水物、ならびに、これらの化合物と(ポリ)アルキレングリコールとの(部分)エステル化合物が用いられる。架橋剤としては分子量5,000以下のものが好ましい。

【0044】脂肪族ポリカルボン酸の具体例としては、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、ドデセニルコハク酸、ブタンテトラカルボン酸が挙げられる。脂環式ポリカルボン酸の具体例としては、シクロペンタンジカルボン酸、シクロペンタントリカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸、メチルシクロヘキサンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸が挙げられる。芳香族ポリカルボン酸の具体例としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸が挙げられる。(部分)カルボン酸無水物の具体例としては、これらのポリカルボン酸の(部分)カルボン酸無水物が挙げられる。

【0045】前記架橋剤化合物の好ましい配合量はアクリルゴムを含むゴム組成物100重量部当たり0.5~20重量部、更に好ましくは1~15重量部である。かか

る架橋剤化合物を配合することにより、アクリルゴム分散相が架橋され、機械的強度が向上するとともに、耐セツト性が向上するので好ましい。

【0046】また、前記のエラストマー組成物、又は熱可塑性樹脂組成物には、熱可塑性エラストマー組成物の流動性や耐熱性、物理的強度、コスト等の改善のため、本発明の目的を損なわない範囲で、補強剤、充填剤、軟化剤、老化防止剤、加工助剤等の通常の組成物に添加される配合剤を必要量加えることもできる。

【0047】前記した特定の熱可塑性樹脂とゴム組成物との化学的相溶性が異なる場合は、第3成分として適当な相溶化剤を用いて両者を相溶化させるのが好ましい。系に相溶化剤を混合することにより、熱可塑性樹脂とゴム組成物との界面張力が低下し、その結果、分散層を形成しているゴム組成物粒子径が微細になることから両成分の特性はより有効に発現されることになる。そのような相溶化剤としては一般的に熱可塑性樹脂成分、ゴム成分の両方又は片方の構造を有する共重合体、あるいは熱可塑性樹脂成分又はゴム成分と反応可能なエポキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、ハロゲン基、アミノ基、オキサゾリン基、水酸基等を有した共重合体の構造をとるものとすることができる。これらは混合される熱可塑性樹脂成分とゴム成分の種類によって選定すればよいが、通常使用されるものにはスチレン・エチレン・ブチレン・スチレン系ブロック共重合体(SEBS)及びそのマレイン酸変性物、EPDM、EPM及びそれらのマレイン酸変性物、EPDM/スチレン又はEPDM/アクリロニトリルグラフト共重合体及びそのマレイン酸変性物、スチレン/マレイン酸共重合体、マレイン酸又はエポキシ変性エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・エチルアクリレート、反応性フェノキシシン等を挙げることができる。かかる相溶化剤の配合量には特に限定はないが、好ましくはポリマー成分(熱可塑性樹脂とゴムの総和)100重量部に対して0.5~20重量部がよい。

【0048】本発明に用いられる熱可塑性エラストマー組成物に使用されるゴム組成物の加硫に用いられる加硫剤、加硫助剤や加硫条件(温度、時間)等は、添加するゴム組成物の組成に応じて適宜決定すればよく、特に限定はない。加硫剤としては、一般的なゴム加硫剤(架橋剤)を用いることができる。具体的には、イオウ系加硫剤としては粉末イオウ、沈降性イオウ、高分散性イオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウ、ジモルフォリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイド等が例示され、例えば、0.5~4phr(エラストマー成分(ポリマー)100重量部あたりの重量部)程度を用いればよい。

【0049】また、有機過酸化物系の加硫剤としては、ベンゾイルパーオキシサイド、t-ブチルヒドロパーオキシサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシサイド、

2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジ(パーオキシルベンゾエート)等が例示され、例えば、1~15phr程度を用いればよい。さらに、フェノール樹脂系の加硫剤としては、アルキルフェノール樹脂の臭素化物や、塩化スズ、クロロブレン等のハロゲンドナーとアルキルフェノール樹脂とを含有する混合架橋系等が例示され、例えば、1~20phr程度を用いればよい。

【0050】その他として、亜鉛華(5phr程度)、酸化マグネシウム(4phr程度)、リサージ(10~20phr程度)、p-キノンジオキシム、p-ジベンゾイルキノンジオキシム、テトラクロロ-p-ベンゾキノン、ポリ-p-ジニトロソベンゼン(2~10phr程度)、メチリンジアニリン(0.2~10phr程度)が例示される。

【0051】また、必要に応じて、加硫促進剤を添加してもよい。加硫促進剤としては、アルデヒド・アンモニア系、グアニジン系、チアゾール系、スルフェンアミド系、チウラム系、ジチオ酸塩系、チオウレア系等の一般的な加硫促進剤を、例えば0.5~2phr程度用いればよい。

【0052】具体的には、アルデヒド・アンモニア系加硫促進剤としては、ヘキサメチレンテトラミン等が；グアニジン系加硫促進剤としては、ジフェニルグアニジン等が；チアゾール系加硫促進剤としては、ジベンゾチアジルスルファイド(DM)、2-メルカプトベンゾチアゾール及びそのZn塩、シクロヘキシルアミン塩等が；スルフェンアミド系加硫促進剤としては、シクロヘキシルベンゾチアジルスルフェンアミド(CBS)、N-オキシジエチレンベンゾチアジール-2-スルフェンアミド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、2-(チモルポリニルジチオ)ベンゾチアゾール等が；チウラム系加硫促進剤としては、テトラメチルチウラムジサルファイド(TMTD)、テトラエチルチウラムジサルファイド、テトラメチルチウラムモノサルファイド(TMTM)、ジペンタメチレンチウラムテトラサルファイド等が；ジチオ酸塩系加硫促進剤としては、Zn-ジメチルジチオカーバメート、Zn-ジエチルジチオカーバメート、Zn-ジ-n-ブチルジチオカーバメート、Zn-エチルフェニルジチオカーバメート、Tc-ジエチルジチオカーバメート、Cu-ジメチルジチオカーバメート、Fe-ジメチルジチオカーバメート、ビベコリンビベコリルジチオカーバメート等が；チオウレア系加硫促進剤としては、エチレンチオウレア、ジエチルチオウレア等が；それぞれ開示される。

【0053】また、加硫促進剤としては、一般的なゴム用助剤を併せて用いることができ、例えば、亜鉛華(5phr程度)、ステアリン酸やオレイン酸及びこれらのZn塩(2~4phr程度)等を用いればよい。

【0054】また、(ii)アクリル基及びエポキシ基を含有するアクリルゴムを含むゴム組成物には、アクリル基及びエポキシ基を含有するアクリルゴム以外のゴムを適宜配合することができるが、好ましくはアクリル基及びエポキシ基を含有するアクリルゴムを50重量%以上含むのがよい。

【0055】本発明に用いられる熱可塑性エラストマー組成物の製造方法は、予め熱可塑性コポリエステルエラストマーを含む熱可塑性樹脂成分とアクリル基及びエポキシ基を含有するアクリルゴムを含むゴム組成物とを2軸混練押出機等で熔融混練し、連続相(マトリックス相)を形成する熱可塑性樹脂中にゴム組成物を分散相(ドメイン)として分散させることによる。次に、ゴム組成物を加硫するには、混練下で加硫剤を添加し、ゴム組成物を動的に加硫させる。また、熱可塑性樹脂又はゴム組成物への各種配合剤は、上記混練中に添加してもよいが、混練の前に予め混合しておくことが好ましい。この際、加硫剤も予めゴム組成物中に混合しておき、熱可塑性樹脂とゴム組成物を混練中に、加硫を同時に行うこともできる。熱可塑性樹脂とゴム組成物の混練に使用する混練機としては、特に限定はなく、スクリュウ押出機、ニーダ、バンバリミキサー、2軸混練押出機等が使用できる。なかでも熱可塑性樹脂とゴム組成物の混練及びゴム組成物の動的加硫には、2軸混練押出機を使用するのが好ましい。さらに、2種類以上の混練機を使用し、順次混練してもよい。

【0056】このような製法を利用することにより、得られた熱可塑性エラストマー組成物は、少なくとも一部が連続相となる熱可塑性樹脂相に少なくとも一部が不連続相となる加硫ゴム相が微細に分散した状態となるため、この熱可塑性エラストマー組成物は加硫ゴムと同様の挙動を示し、かつ、少なくとも連続相が熱可塑性樹脂相であるため、その成形加工に際しては、熱可塑性樹脂に準じた加工が可能である。

【0057】このような熱可塑性エラストマー組成物は、熱可塑性樹脂の少なくとも一部を連続相、ゴム組成物の少なくとも一部を不連続相として構成し、不連続相である加硫ゴム組成物の粒子径が50μm以下であるのが好ましく、さらに、0.1~10μmであるのがより好ましい。

【0058】なお、混練条件や使用する加硫剤の種類、量や加硫条件(温度等)等は、添加するゴム組成物の配合、ゴム組成物の配合量に応じて適宜決定すればよく、特に限定はされない。

【0059】このような本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法を以下に示す。本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造は、まず、樹脂、ゴム組成物を添加し、熔融混練し、次いで、混練下で加硫剤を添加し、ゴムを動的に加硫させることにより行うことができる。

【0060】また、本発明の組成物には必要に応じて補

強剤、軟化剤、老化防止剤等の配合剤を添加してもよい。ゴム組成物への配合剤は上記混練中に添加してもよいが、加硫剤以外の配合剤は上記混練の前に予め混合しておくのがよい。樹脂組成物への配合剤は、上記混練の前に予め混合しておいてもよく、また、上記混練中に添加してもよい。

【0061】本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造に使用する混練機には、特に限定はないが、スクリュ押出機、ニーダ、バンバリミキサー、2軸混練押出機等が挙げられる。中でも樹脂成分とゴム成分の混練及びゴム成分の動的加硫を考慮すると、2軸混練押出機を使用するのが好ましい。さらに、2種類以上の混練機を使用し、順次混練してもよい。

【0062】溶融混練の条件としては、混練温度は、例えば90～350℃、特に、180～300℃であるのが好ましいが、熱可塑性コポリエステルエラストマー成分が溶融する温度以上であれば特に限定はされない。混練温度が、90℃未満では、加硫時間が遅くなってしまい、逆に350℃を超えるとポリマーの分解により熱可塑性エラストマー組成物の物性が低下してしまう。混練時の剪断速度は、500～8000 sec<sup>-1</sup>、特に、500～5000 sec<sup>-1</sup>であるのが好ましい。溶融混練全体の滞留時間は、30秒～10分、加硫剤を添加した後の滞留時間（加硫時間）は、15秒～5分であるのが好ましい。剪断速度は、スクリュの先端が描く円の円周に、スクリュの1秒間の回転数を掛けて得られる積を先端の間隙で除して計算される。すなわち、剪断速度は、先端の間隙で先端の速度を割った値である。ここで、動的加硫を行う部分での滞留時間とは、動的加硫を行う部分の全容積に充填係数を乗じ、それを容積流量で除して計算する。

【0063】なお、かかる製法にて熱可塑性エラストマー組成物を製造する場合、使用する熱可塑性樹脂組成物とアクリルゴム組成物の溶融混練時の粘度と体積分率の関係は相互に関係があり、通常の混練時温度90℃～350℃、剪断速度500～8000 sec<sup>-1</sup>の範囲では下記式の間関係とすることが好ましい。

$$0.25 \leq \phi_1 \leq 0.90, \text{好ましくは } 0.30 \leq \phi_1 \leq 0.80$$

$$0.10 \leq \phi_2 \leq 0.75, \text{好ましくは } 0.20 \leq \phi_2 \leq 0.70$$

$$\phi_1 + \phi_2 = 1.0$$

$$\eta_2 / \eta_1 < 4.0, \text{好ましくは } < 3.7$$

$$(\eta_1 / \eta_2) (\phi_2 / \phi_1) < 1.0$$

ここで、 $\eta_1$ ：熱可塑性樹脂組成物の溶融混練時の粘度

$\eta_2$ ：ゴム組成物の溶融混練時の粘度

$\phi_1$ ：熱可塑性樹脂組成物の体積分率

$\phi_2$ ：ゴム組成物の体積分率

上記式の範囲内で混練することにより混練性が安定化し、ゴム比率を広く制御し、好ましくは高ゴム比率化の

実現が可能で、かつ、柔軟で高破断伸びである熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。

【0064】なお、ここで、溶融粘度とは、混練加工時の任意の温度、成分の溶融粘度をいい、各ポリマー材料の溶融粘度は、温度、剪断速度 (sec<sup>-1</sup>) 及び剪断応力の依存性があるため、一般に細管中を流れる溶融状態にある任意の温度、特に混練時の温度領域でのポリマー材料の応力と剪断速度を測定し、下式(1)より溶融粘度を測定する。

【0065】

【数1】

$$\eta = \sigma / \dot{\gamma}$$

…(1)

(式中、 $\sigma$ ：剪断応力、 $\dot{\gamma}$ ：剪断速度)

なお、溶融粘度の測定には、東洋精機社製キャピラリーレオメーターキャピログラフ1Cを使用した。

【0066】本発明に従ったホースを製造するには、公知の押出成形により前記熱可塑性エラストマーを使用し、本発明のホースの内管を製造し、その外面に必要に応じ接着剤を塗布又は、接着性熱可塑性樹脂を押出した後、その上に補強繊維又は補強鋼線をブレード又はスパイラル状に巻きつけさらに必要に応じ接着剤を塗布又は、接着性熱可塑性樹脂を押出し、再度熱可塑性エラストマー押出成形により外管を被覆する一般的な方法によることができ、その際に内管及び／又は外管の少なくともいずれか一方に前記構成する熱可塑性コポリエステルエラストマーを含む熱可塑性樹脂組成物にアクリルゴム組成物の加硫物を分散させた熱可塑性エラストマー組成物を用いる。

【0067】本発明に係るホースを製造するにあたって、内管と繊維又は鋼線よりなる補強層との間及び補強層と外管との間に接着層として適当な接着剤を用いる場合には、接着剤としては従来からホース用として一般に使用されているウレタン系接着剤を用いることもできる。また接着性熱可塑性樹脂を用いる場合には、ポリエステル系共重合樹脂等を用いることができる。なおいずれの場合も接着層の厚さには特に限定はないが、好ましくは、それぞれ、10～500  $\mu\text{m}$ である。

【0068】次に本発明に係るホースの補強層としては、従来からホース用として使用されている、ナイロン繊維、ビニロン繊維、レーヨン繊維、ポリエステル繊維、アラミド繊維等の芳香族ポリアミド繊維等の有機繊維、及び、硬鋼線、真鍮メッキ鋼線、ブロンズメッキ鋼線、亜鉛メッキ鋼線等の金属補強層を用いることが可能であるが、経済性、柔軟性、強度、モジュラスの点でポリエステル繊維がより好適に用いられる。

【0069】本発明に係るホースは前述の如く、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を内管及び外管の少なくとも一方に用いた、内管、補強層及び外管から構成されるが、必要に応じ更に補強層間に接着層を含ませてもよ

い。

#### 【0070】

【実施例】以下、実施例及び比較例に従って本発明を更に具体的に説明するが、本発明を以下の実施例に限定するものでないことは言うまでもない。以下の例において使用した評価方法は、次のとおりである。

#### 二軸混練性

二軸混練押出機による混練によって、十分に混練されて熱可塑性コポリエステルエラストマーがマトリックス、アクリルゴムがドメインである構造をとり、ストランド状に引き取られたものを○、アクリルゴムがマトリックス、熱可塑性コポリエステルエラストマーがドメインである構造をとり、二軸混練物がストランド状に引き取れないものを×とした。

#### ホース曲げ力

ホースの一端を固定し、ホースを湾曲させて他端をホースの一端方向に向けて押圧し、ホースの曲げ半径が60mmになった時の、ホース他端に加わる負荷荷重(kgf)を測定した。

#### 衝撃圧力試験

JIS K6379に準拠して行い、試験油はJIS K2213(タービン油)に規定する2種に相当する鉱物油を用い、油温120℃で、最大圧力27.5MPaの矩形波を5万回繰り返し加えた後、油温30℃で、最大圧力27.5MPaの矩形波を500回繰り返し、以上の120℃及び30℃の工程を交互に繰り返し、ホースが破壊するまでの回数(万回)を測定した。

#### \*【0071】実施例1～5及び比較例1～5

##### 熱可塑性コポリエステルエラストマーの調整

熱可塑性コポリエステルエラストマーの調整は、一般に知られており、例えば特公昭49-31558号公報に記載の方法等で合成することができる。原料として、ジメチルテレフタレート、1,4-ブタンジオール、ポリテトラメチラレングリコール(PTMG)、触媒としてテトラ-n-ブチルチタネートを使用し、それらを攪拌しながら100分間で250℃に温度を上昇させた。その後徐々に減圧し、10分間で0.1mmHgにして、重縮合を行った。120分間減圧下で反応させた後、水中に押し出した。さらに、ゴム用ペレタイザーで押し出し、ペレット化した。得られた熱可塑性コポリエステルエラストマー1～6及び8は、ハードセグメントがテレフタル酸/1,4-ブタンジオール共重合体、ソフトセグメントがテレフタル酸/テトラメチレングリコール共重合体であり、熱可塑性コポリエステルエラストマー7は、ハードセグメントがテレフタル酸/1,4-ブタンジオール共重合体、ソフトセグメントがテレフタル酸/エチレングリコール共重合体であり、また、ハードセグメントのポリオール残基とソフトセグメントのポリオール残基のモル比の調整は、1,4-ブタンジオールの量、PTMG等の分子量と量を変えることで行い、得られた熱可塑性コポリエステルエラストマーの分子量及びポリオール残基のモル比を下記表1に示す。

#### 【0072】

##### 【表1】

表1

	分子量	ポリオール残基モル比 (ハードセグメント: ソフトセグメント)
熱可塑性コポリエステルエラストマー1	26000	1:1.2
熱可塑性コポリエステルエラストマー2	26000	1:1.5
熱可塑性コポリエステルエラストマー3	26000	1:1.7
熱可塑性コポリエステルエラストマー4	26000	1:2.0
熱可塑性コポリエステルエラストマー5	26000	1:3.5
熱可塑性コポリエステルエラストマー6	26000	1:4.0
熱可塑性コポリエステルエラストマー7	26000	1:1.7
熱可塑性コポリエステルエラストマー8	13000	1:1.5

#### 【0073】次に、下記表2に示す配合量(重量部)

で、上記で得られた熱可塑性コポリエステルエラストマー1～8、予め架橋剤とタルクを除くゴム組成物を混練しペレットとしたもの及び相溶化剤を剪断速度を1000sec<sup>-1</sup>、温度を230℃の条件に設定した二軸混練押出機の第一の投入口より投入し、溶融混練した後に、第二の投入口より架橋剤とタルクとを予め混合させたものを投入混練し、ゴム組成物を動的に架橋させゴム相の分散を固定化させた。しかる後、得られた熱可塑性エラストマー組成物を二軸混練押出機の先端よりストランド状に押し出し、水冷、冷却した後に樹脂用ペレタイザーでペレット化した。

※【0074】次に、上記で得られた熱可塑性エラストマー組成物を内管及び外管に用いて、内管(厚さ1mm)、ポリエステル繊維補強層及び外管(厚さ0.5mm)からなる内径6mm及び外径9.5mmのホースを作製した。なお、接着剤としてはロード・ファーイースト社製タイライト7411湿気硬化型ウレタン系接着剤を用いた(各接着剤層厚さ25μm)。得られたホースの柔軟性と耐久性の評価のために、ホース曲げ力の測定及び衝撃圧力試験を行い、その結果を表2に示した。

#### 【0075】

##### 【表2】

※50

表2

	実施例1	比較例1	実施例2	比較例3	実施例4	比較例5	比較例3	比較例4	比較例5
熱可塑性樹脂組成物	222.5	222.5	222.5	222.5	222.5	222.5	593.32	37.08	
熱可塑性コポリエステルエラストマー1									
熱可塑性コポリエステルエラストマー2									
熱可塑性コポリエステルエラストマー3									
熱可塑性コポリエステルエラストマー4									
熱可塑性コポリエステルエラストマー5									
熱可塑性コポリエステルエラストマー6									
熱可塑性コポリエステルエラストマー7									
熱可塑性コポリエステルエラストマー8									
相溶化剤	11.12	11.12	11.12	11.12	11.12	11.12	11.12	11.12	222.5
ゴム組成物	100	100	100	100	100	100	100	100	100
アクリルゴム	40	40	40	40	40	40	40	40	40
FEFカーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33
ヒンダードフェノール系老化防止剤	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
架橋剤	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
タルク	39.3	39.3	39.3	39.3	39.3	39.3	20	75.9	39.3
ゴム/樹脂重量比	/60.7	/60.7	/60.7	/60.7	/60.7	/60.7	/80	/24.1	/60.7
二軸伸縮性	○	○	○	○	○	○	○	×	○
ホース曲げ力 (kgf)	40	48	35	32	28	35	50	混練不可	35
衝撃圧力試験 (万回)	55	60	51	50	41	48	60	混練不可	5

【0076】以下に実施例及び比較例で用いた各成分を示す。

相溶化剤：ボンドファースト7L、住友化学社製

架橋剤：ブタンテトラカルボン酸

アクリルゴム：モノマー組成が、アクリル酸エチル40重量%、アクリル酸ブチル32重量%、メトキシエチルアクリレート19重量%、グリシジルエチルアクリレート9重量%のアクリルゴム

FEFカーボンブラック：シーストSO、東海カーボン社製

ヒンダードフェノール系老化防止剤：イルガノックス1010、日本チバガイギー社製

【0077】比較例1及び比較例5は、ポリオール残基のモル比に示すようにソフトセグメント量の小さい熱可塑性コポリエステルエラストマーを用いているためホー\*50

\*ス曲げ力が大きくなり柔軟性に劣っていることがわかる。比較例2は、逆にソフトセグメント量が多すぎるため、衝撃圧力試験における耐久性が低下してしまう。比較例3は、樹脂の量が多すぎて、柔軟性、耐久性ともに悪化してしまう。比較例4は、逆にゴムの量が多すぎて熱可塑性コポリエステルエラストマーがマトリックス構造をとることができず混練できなかった。それに対して実施例1〜5に用いた組成物及びホースは、いずれも混練性、柔軟性、耐久性の良好な結果が得られた。

【0078】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に従えば、特定の熱可塑性コポリエステルエラストマーとエポキシ基を有するアクリルゴムとを含む熱可塑性エラストマー組成物をホースの内管及び/又は外管として使用することにより、特定のアクリルゴムを使用するので耐油性、

耐寒性に優れ、かつ、動的架橋によりゴム組成物を架橋させるのでゴムホースのような加工（加硫）工程を必要とせず製造コストの削減が可能であり、さらに熱可塑

性コポリエステルエラストマーの重合構造を工夫することにより柔軟性と耐久性を改良したホースを得ることができる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AK25A AK41A AK42A AK53A  
AL01A AL05A AL09A AN02A  
BA01 BA02 BA03 BA06 BA13  
DG01 DH00B EJ05A GB90  
JA04A JA11A JB05A JB07  
JB16A JJ04 JK13 JK17  
JL00 YY00A  
4J002 BG07X CD19X CF04W CF05W  
CF06W CF07W CF08W CF10W  
CF14W CF19W CF22W  
4J029 AA03 AB01 AC03 AE01 BA03  
BA05 BD07A BF25 BF28  
BH02 CB05A CB06A CC06A  
HA01 HB01